

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Junichi KON, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 8, 2003**

For: **CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST MATERIAL AND PATTERNING METHOD  
USING SAME**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 8, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-200103, filed July 9, 2002**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP



Donald W. Hanson  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 27,133

DWH/jaz  
Atty. Docket No. **030820**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-200103

[ ST:10/C ]:

[ JP 2002-200103 ]

出 願 人

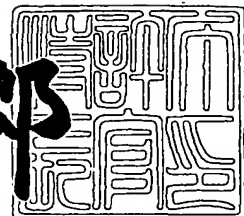
Applicant(s):

富士通株式会社

2003年 1月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3104211

【書類名】 特許願

【整理番号】 0240523

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03C 1/72

【発明の名称】 化学増幅レジスト材料及びそれを用いたパターンニング方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

【氏名】 今 純一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

【氏名】 野崎 耕司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

【氏名】 矢野 映

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100086276

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905449

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅レジスト材料及びそれを用いたパターンニング方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基剤樹脂と、パターンニング露光の波長に感度を有する光酸発生剤とを含む化学増幅レジスト材料であって、当該パターンニング露光とは別の処理により酸又はラジカルを発生する活性剤を更に含むことを特徴とする化学増幅レジスト材料。

【請求項 2】 前記活性剤が、熱により分解して酸又はラジカルを発生することを特徴とする、請求項 1 記載の化学増幅レジスト材料。

【請求項 3】 前記活性剤が、当該レジスト材料の塗膜からレジスト膜を形成するバーク温度以下の温度での加熱により分解して酸又はラジカルを発生することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の化学増幅レジスト材料。

【請求項 4】 前記活性剤の分解する温度が 70～180℃であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

【請求項 5】 前記活性剤が、前記光酸発生剤が感度を有しない波長での露光により酸又はラジカルを発生することを特徴とする、請求項 1 記載の化学増幅レジスト材料。

【請求項 6】 前記活性剤の分解により生じる酸又はラジカルの分子数が前記光酸発生剤の分解により生じる酸の分子数の 1/5 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

【請求項 7】 フォトリソグラフィ手法によりレジストパターンを下地膜又は層に転写してそれをパターンニングする方法であって、パターンニングしようとする膜又は層を表面に備えた基板上に請求項 1 から 6 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料からレジスト膜を形成する工程、レジスト膜中の活性剤から酸又はラジカルを発生させる処理を行う工程、レジスト膜を所定パターンで露光する工程、そして露光したレジスト膜をバークし現像してレジストパターンを形成する工程により、上記レジストパターンを形成することを含むパターンニング方法。

【請求項 8】 前記活性種の処理を前記レジスト膜の形成の際のバーク処理

のための加熱により行うことを特徴とする、請求項7記載のパターニング方法。

【請求項9】 前記パターニングしようとする膜又は層が塩基種を含む材料から形成されていることを特徴とする、請求項7又は8記載のパターニング方法。

【請求項10】 前記塩基種を含む材料が、SiN、SiON、TiN、BPSG、BSG又はPSGであることを特徴とする、請求項9記載のパターニング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学増幅レジスト材料及びそれを用いたパターン形成方法に関する。より詳しく言えば、本発明は、半導体デバイスや磁気ヘッドの製造における微細加工用のパターン形成に有用な化学増幅レジスト材料とそれを用いたパターニング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスを微細加工するために、光酸発生剤を含有する化学増幅レジスト（例えば、J. M. J. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982)、H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T Davidson, ed., ACS, 11 (1984)、米国特許第4491628号明細書（1985））が多用されている。化学増幅レジストでは、紫外線、電子線、X線、集束イオンビーム等の照射によって光酸発生剤から酸が生じ、この酸が露光後バークの際に触媒として働き、そして触媒反応により露光部がアルカリ可溶（ポジ型レジストの場合）又は不溶（ネガ型レジストの場合）物質に変化する。このため、化学増幅レジストを使えば露光感度を向上することができる。

【0003】

化学増幅レジストは、極微量の酸による触媒反応を利用するため、外部からの

不純物の影響を受けやすい。特に不純物が塩基種の場合は酸の失活が起こり、露光・現像して形成されるパターンの形状に劣化が生じることが知られている。形状の劣化が生じる箇所は形成したパターンの上部と下部の界面近傍（レジスト膜表層部と底部）であり、それぞれ大気中と基板表面に存在する塩基種が主な原因となる。

## 【 0 0 0 4 】

大気中の塩基種の影響としては、レジスト膜表層に吸着した塩基種や表層からレジスト膜中に拡散した塩基種が、露光により光酸発生剤から生じた酸を中和するため、露光部のレジスト膜表層付近のレジスト材料の可溶化（ポジレジストの場合）、不溶化（ネガレジストの場合）が阻害される。この結果、ポジレジストのパターンではT-トップ形状（表面難溶解層の形成）となり、ネガレジストのパターンではラウンドトップ形状（パターン上部の欠落）となる。

## 【 0 0 0 5 】

一方、基板からの塩基種の影響としては、基板表面に存在する塩基種や基板表面からレジスト中に拡散した塩基種が、露光により生じた酸を中和するため、基板との界面付近においてレジスト材料の可溶化（ポジレジストの場合）、不溶化（ネガレジストの場合）が阻害される。この結果、ポジレジストのパターンではフットイング形状（裾引き）となり、ネガレジストのパターンではアンダーカット形状（食込み）となる。このようなレジスト下地からの塩基種の影響は、基板表面にSiN、SiON、TiN、BPSG、BSG、PSG等の塩基種含有膜が形成されている場合でより顕著となる。また、フットイングやアンダーカットはレジスト中で発生した酸が下地膜へ拡散することによっても同様に起こる。

## 【 0 0 0 6 】

以上のようなレジストのT-トップ、ラウンドトップ、フットイングやアンダーカットなどのパターン欠陥が生じると、下地膜を所定の寸法に加工できなくなり、半導体デバイスの微細加工が困難になる。

## 【 0 0 0 7 】

大気中からの塩基種の影響は、プロセスでの雰囲気制御、例えば塩基種吸着フィルターの使用で、ある程度抑制できるが、製造設備が複雑化するという問題が

ある。

【0008】

一方、基板からの塩基種の影響の回避方法としては、基板とレジスト膜との間に熱硬化性樹脂等の保護膜を形成する方法が考えられている。しかし、塩基種の拡散を抑制するためには、スピコート、CVDなどの方法により、保護膜を十分な厚さに塗布しなければならない。また、レジスト膜のパターニング後にこの保護膜を除去するには、レジストの現像液と異なるエッチャントを必要とする場合があり、工程が複雑になるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、製造設備や工程を複雑化することなく、外部からの塩基種に起因する化学増幅レジスト膜のパターン欠陥を抑制できる化学増幅レジスト材料、及びそれを用いたパターニング方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明による化学増幅レジスト材料は、基剤樹脂と、パターニング露光の波長に感度を有する光酸発生剤とを含むレジスト材料であって、当該パターニング露光とは別の処理により酸又はラジカルを発生する活性剤を更に含むことを特徴とする。

【0011】

本発明によるパターニング方法は、フォトリソグラフィ手法によりレジストパターンを下地膜又は層に転写してそれをパターニングする方法であって、パターニングしようとする膜又は層を表面に備えた基板上に本発明の化学増幅レジスト材料からレジスト膜を形成する工程、レジスト膜中の活性剤から酸又はラジカルを発生させる処理を行う工程、レジスト膜を所定パターンで露光する工程、そして露光したレジスト膜をベークし現像してレジストパターンを形成する工程により、上記レジストパターンを形成することを含むパターニング方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】



本発明は、外部からの塩基種に起因するレジスト膜のパターン欠陥を抑制できる化学増幅レジスト材料を提供するものである。この化学増幅レジスト材料は、基剤樹脂と、パターニング露光の波長に感度を有し、後のバーク時に触媒として働く酸を露光により発生させる光酸発生剤とを含み、この酸の触媒作用により露光部がアルカリ可溶（ポジ型の場合）又は不溶（ネガ型の場合）になることで、アルカリ現像液によりレジストパターンを形成できる材料であって、上記の基剤樹脂及び光酸発生剤のほかに、パターニング露光と別の処理により酸又はラジカルを発生する活性剤を更に含むものである。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の化学増幅レジスト材料における基剤樹脂は、通常の化学増幅レジスト材料で使用されるいずれの基剤樹脂でもよい。ネガ型のレジスト材料の場合、基剤樹脂には、それと反応して基剤樹脂をアルカリ現像液に不溶にするための架橋剤あるいは硬化剤が含まれる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の化学増幅レジスト材料に含まれる光酸発生剤は、このレジスト材料によるパターニングに直接関与する物質であり、パターニング露光によって酸を発生するものである。本発明のレジスト材料における光酸発生剤としては、化学増幅レジスト材料の分野で公知の各種化合物を用いることができる。そのような光酸発生剤には、例えばオニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含され、それらのいずれも本発明の化学増幅レジスト材料で 사용할 ことができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の化学増幅レジスト材料で使用する活性剤は、光酸発生剤から酸を発生させるパターニング露光とは別の処理により酸又はラジカルを発生する物質である。この活性剤は、パターニング露光に先立つ工程での処理により酸又はラジカルを発生させ、レジスト膜中、特に表層部及び下地基板との界面付近、に存在する外部由来の塩基種を、パターニング露光前（光酸発生剤からレジスト膜のパターニングに必要な酸を発生させる前）に中和して、パターニング露光時にそのような塩基種が存在すると生じることになるレジスト膜のパターン欠陥を抑制する

## 【 0 0 1 6 】

本発明で使用する活性剤は、レジスト膜中の塩基種の中和に利用される酸又はラジカルを分解により発生させる。レジスト膜中の活性剤を分解するために、レジスト膜は、パターンニング露光前にそれとは別の処理にかけられる。

## 【 0 0 1 7 】

活性剤を分解して酸又はラジカルを発生させるためには、熱酸発生剤又は熱ラジカル発生剤を活性剤として用いることが好ましい。熱酸発生剤としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、金属塩、リン酸エステル、又は、特開平 8 - 2 4 8 5 6 1 号公報に記載されるような酸増殖剤のうち、熱的に不安定で比較的低い温度で分解するものを挙げることができる。熱ラジカル発生剤としては、ラジカル反応の開始剤として知られる種々の化合物、例えば過酸化物やアゾ化合物を挙げることができる。

## 【 0 0 1 8 】

熱酸発生剤や熱ラジカル発生剤は、パターンニング露光前に分解させてレジスト膜中の塩基種の中和に供する必要がある。好ましくは、熱酸発生剤や熱ラジカル発生剤はレジスト材料を基板上に塗布後のレジスト膜形成バーク時に分解させる。従って、熱酸発生剤や熱ラジカル発生剤の分解温度はレジスト膜形成時のバーク温度以下であるのが好ましい。レジスト膜のパターンニングに用いる光酸発生剤の分解温度や一般の基材樹脂の軟化温度を考慮すると、レジスト膜形成バーク温度は 9 0 ~ 2 0 0 ° C の範囲が好ましく、これに従い熱酸発生剤や熱ラジカル発生剤としては、その分解が 7 0 ~ 1 8 0 ° C 程度で生じる物質を選択することが望ましい。

## 【 0 0 1 9 】

光の照射により酸又はラジカルを発生する物質（すなわち光酸発生剤又は光ラジカル発生剤）を活性剤として使用することもできる。この場合は、レジスト膜のパターンニングに用いる光酸発生剤が感度を有しない波長の光でレジスト膜を露光し、それにより活性剤を分解して酸又はラジカルを発生させる。そのためには

、パターニング露光の前にパターニング露光と異なる波長の放射線でレジスト膜を全面照射し活性剤を分解する工程が必要となる。また、全面照射の後、発生した酸によるレジスト膜表層付近及び下地基板との界面付近の塩基種の中和を促進するためにベーク工程を加えてもよい。

## 【 0 0 2 0 】

光酸発生剤又は光ラジカル発生剤を分解して酸又はラジカルを発生させるために照射する放射線は、可視光、紫外線、電子線、X線又は集束イオンビームであることが望ましい。また、レジスト材料の解像性能を考慮すると、照射する放射線の波長におけるレジスト膜の吸光度は1.75以下であることが望ましい。

## 【 0 0 2 1 】

活性剤の分解により生じる酸又はラジカルの分子数は、その後のパターニング露光による光酸発生剤の分解により生じる酸の分子数の $1/5$ 以下であることが望ましい。活性剤の分解により生じる酸又はラジカルの分子数がパターニング露光により光酸発生剤から生じる酸の分子数の $1/5$ を超えると、塩基種を中和する段階、すなわちパターニング露光の前段階において、通常のパターニング露光（それにより光酸発生剤が分解し、酸が発生する）したときと同等の基材樹脂の反応が生じ、ポジレジスト材料ではレジスト膜が全面可溶化、ネガレジスト材料ではレジスト膜が全面不溶化するため、所望のパターニングができなくなることがある。

## 【 0 0 2 2 】

従って、活性剤は、その分解により生じる酸又はラジカルの分子数がその後のパターニング露光により光酸発生剤から生じる酸の分子数の $1/5$ 以下となるような量で、レジスト材料に添加される。とは言え、活性剤の分解により生じる酸又はラジカルの分子数は、活性剤の分解のための処理条件（例えば、熱により分解する活性剤の場合には加熱温度や加熱時間、光により分解する活性剤の場合には照射光の波長や露光時間）によっても変動するので、実際に使用する活性剤の量は、その種類とその分解処理条件、また活性剤を添加するレジスト系（光酸発生剤から発生する酸の分子数はレジスト系ごとに様々である）などを考慮に入れて、決定する必要があり、その量は簡単な実験により容易に求めることができる

## 【 0 0 2 3 】

本発明の化学増幅レジスト材料は、分解により生じる酸又はラジカル分子数がその後のパターニング露光により光酸発生剤から生じる酸の分子数の  $1/5$  以下となるような量の活性剤を、既存の化学レジスト材料に添加することで容易に調製することができる。化学増幅レジスト材料を新しく設計する場合でも、同様に、基剤樹脂と光酸発生剤に関する配合を定め、それに活性剤を添加すればよい。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の化学増幅レジスト材料により下地膜又は層をパターニングする場合には、下地膜又は層上に化学増幅レジスト材料からレジスト膜を形成し、加熱又は活性剤を分解するのに有効な波長の光の照射によりレジスト膜中の活性剤から酸又はラジカルを発生させ、次いでレジスト膜を所定パターンで露光、ベーク、現像してレジストパターンを形成し、そしてこのレジストパターンをマスクに下地膜又は層をフォトリソグラフィ手法によりパターニングすることができる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の化学増幅レジストとそれを用いたパターニング方法は、大気中からの塩基種によるレジストパターン表層部のパターン欠陥の抑制にももちろん有効であるが、レジストパターンを転写しようとする下地膜又は層が含む塩基種によるレジスト膜と下地膜又は層との界面付近のパターン欠陥の抑制に極めて有効である。塩基種を含む下地膜又は層の例としては、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BP SG}$ 、 $\text{BSG}$ 、 $\text{PSG}$ 等から形成した膜又は層が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

## 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

下記実施例で使用する部数は、特に断らない限り、重量部数である。

## 【 0 0 2 7 】

レジスト材料の構成物質として下記のものを用意した。

1. 基材樹脂

1-1 ポリビニルフェノール／ｔ-ブチルアクリレート（50／50）共重合体

1-2 ポリビニルフェノール

2. 架橋剤

2-1 ヘキサメトキシメチルメラミン

3. 光酸発生剤

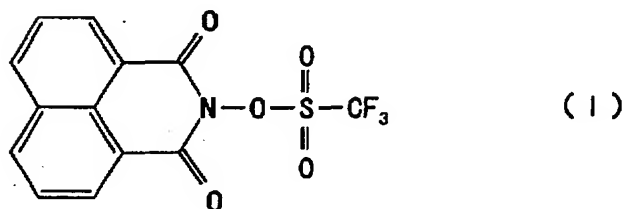
3-1 トリフェニルスルフォニウムトリフレート

3-2 ジフェニルヨードニウムトリフレート

3-3 下記の式（I）で示される化合物

【0028】

【化1】



【0029】

4. 熱酸発生剤

4-1 2-ニトロベンジルトリシレート

4-2 N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド

5. 熱ラジカル発生剤

5-1 ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート

6. 溶剤

6-1 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0030】

（実施例1）

下記物質を混合し、熱酸発生剤が異なる塗液1～3を調製した。

基材樹脂： 1 - 1 (100部)

熱酸発生剤： なし…塗液 1 (比較例)

4 - 1 (5部) …塗液 2

4 - 2 (5部) …塗液 3

溶媒： 6 - 1 (500部)

【0031】

上記塗液を用い、下記のプロセスを行った。

(1) Si 基板上に塗液をスピコートの上、80～130℃で60秒間ベーク。

(2) 4%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて塗膜の溶解速度を測定。

【0032】

表1に成膜温度と膜の溶解速度の関係を示す。

【0033】

【表1】

表1  
成膜温度と膜のアルカリ溶解速度

成膜温度 (℃)	溶解速度 (nm/sec)		
	塗液 1	塗液 2	塗液 3
80	0.04	0.02	0.02
90	0.04	0.02	0.15
100	0.03	0.2	7.5
110	0.03	15	>10 <sup>3</sup>
120	0.03	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>
130	0.03	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>

【0034】

基材樹脂の可溶化から、熱酸発生剤 4 - 1、4 - 2 の分解温度はそれぞれ 120℃、110℃と判断された。

【 0 0 3 5 】

(実施例 2)

下記物質を混合し、熱酸発生剤 4-1 の添加量が異なるポジレジスト 4~8 を調製した。ポジレジスト 4~8 における熱酸発生剤 4-1 の添加量は、光酸発生剤 3-1 の量に対し、それぞれ 0、10、20、30、40 mol % であった。

基材樹脂： 1-1 (100 部)

光酸発生剤： 3-1 (5 部)

熱酸発生剤： 4-1

溶媒： 6-1 (500 部)

【 0 0 3 6 】

上記レジストを用い、下記のプロセスを行った。

(1) SiN 膜を 100 nm 形成した Si 基板上にポジレジストをスピンコートの上、120℃で60秒間ベークしてレジスト膜を形成。

(2) KrF エキシマレーザ (波長 = 254 nm) 露光機を用いて、レジスト膜を 0.2 μm 幅、0.4 μm ピッチのライン・アンド・スペースパターンで露光 (露光量 = 20 mJ cm<sup>-2</sup>)。

(3) 露光後、レジスト膜を 110℃で60秒間ベーク (ポストエクスポージャーベーク、PEB)。

(4) レジスト膜を 2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像。

【 0 0 3 7 】

この結果、レジスト 4 (比較例) では T トップとフットイングが生じ、パターンが解像しなかったが、レジスト 5、6 はレジストパターンが上面から基板までストレートに解像した。また、レジスト 7、8 ではレジストが全面可溶化し、パターンが形成されなかった。

【 0 0 3 8 】

(実施例 3)

下記物質を混合し、熱酸発生剤 4-2 の添加量が異なるポジレジスト 9~13 を調製した。ポジレジスト 9~13 における熱酸発生剤 4-2 の添加量は、光酸

発生剤 3-2 の量に対し、それぞれ 0、10、20、30、40 mol %であった。

基材樹脂： 1-1 (100部)

光酸発生剤： 3-2 (5部)

熱酸発生剤： 4-2

溶媒： 6-1 (500部)

【0039】

上記レジストを用い、下記のプロセスを行った。

(1)  $\text{SiO}_2$ 膜を 50 nm 形成した Si 基板上にポジレジストをスピコートの上、110℃で60秒間バークしてレジスト膜を形成。

(2) 加速電圧 50 keV の電子線露光機を用いて、レジスト膜を 0.15  $\mu\text{m}$  幅、0.3  $\mu\text{m}$  ピッチのライン・アンド・スペースパターンで露光 (露光量 = 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。

(3) 露光後、レジスト膜を 100℃で60秒間バーク (ポストエクスポージャーバーク、PEB)。

(4) レジスト膜を 2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像。

【0040】

この結果、レジスト 9 (比較例) ではフットイングが生じ、パターンが解像しなかったが、レジスト 10、11、12 はレジストパターンが上面から基板までストレートに解像した。また、レジスト 13 ではレジストが全面可溶化し、パターンが形成されなかった。

【0041】

(実施例 4)

下記物質を混合し、ポジレジスト 14、15 を調製した。

基材樹脂： 1-1 (100部)

光酸発生剤： 3-1 (5部)

ラジカル発生剤：なし…レジスト 14

5-1 (0.5部) …レジスト 15



溶媒： 6-1 (500部)

【0042】

上記レジストを用い、下記のプロセスを行った。

(1) BPSG膜を500nm形成したSi基板上にポジレジストをスピコートの上、110℃で60秒間ベークしてレジスト膜を形成。

(2) KrFエキシマレーザ(波長=254nm)露光機を用い、レジスト膜を0.2μm幅、0.4μmピッチのライン・アンド・スペースパターンで露光(露光量=20mJcm<sup>-2</sup>)。

(3) 露光後、レジスト膜を100℃で60秒間ベーク(ポストエクスポージャーベーク、PEB)。

(4) レジスト膜を2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像。

【0043】

この結果、レジスト14(比較例)ではTトップとフットイングが生じ、パターンが解像しなかったが、レジスト15はTトップとフットイングが改善されパターンが解像可能であった。

【0044】

(実施例5)

下記物質を混合し、ネガレジスト16、17を調製した。

基材樹脂： 1-2 (100部)

架橋剤： 2-1 (10部)

光酸発生剤： 3-1 (5部)

熱酸発生剤： なし…レジスト16

4-1 (光酸発生剤3-1に対して10mol%) …レジ

スト17

溶媒： 6-1 (500部)

【0045】

上記レジストを用い、下記のプロセスを行った。

(1) TiN膜を80nm形成したSi基板上にネガレジストをスピコート

の上、120℃で60秒間ベークしてレジスト膜を形成。

(2) 加速電圧50keVの電子線露光機を用いて、レジスト膜を0.15μm幅、0.3μmピッチのライン・アンド・スペースパターンで露光（露光量=15μCcm<sup>-2</sup>）。

(3) 露光後、レジスト膜を110℃で60秒間ベーク（ポストエクスポージャーベーク、PEB）。

(4) レジスト膜を2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像。

#### 【0046】

この結果、レジスト16（比較例）ではアンダーカットにより、パターン倒れが生じたが、レジスト17はレジストパターンが上面から基板までストレートに解像し、パターンが形成可能であった。

#### 【0047】

（実施例6）

下記物質を混合し、ポジレジスト18を調製した。

基材樹脂： 1-1（100部）

光酸発生剤（1）：3-1（5部）

光酸発生剤（2）：3-3（0.5部）

溶媒： 6-1（500部）

ここで用いた光酸発生剤のうちの光酸発生剤3-1は、波長300nm以上の紫外線に感光しない。

#### 【0048】

上記レジストを用い、下記のプロセスを行った。

(1) SiN膜を100nm形成したSi基板上にポジレジストをスピンコートの上、110℃で60秒間ベークしてレジスト膜を形成。

(2) g線ランプ（波長=365nm）にてレジスト膜を1分間全面露光（露光量=100mJcm<sup>-2</sup>）。

(3) レジスト膜を110℃で60秒間ベーク。

(4) KrFエキシマレーザ（波長=254nm）露光機を用いて、レジスト

膜を0.2  $\mu\text{m}$ 幅、0.4  $\mu\text{m}$ ピッチのライン・アンド・スペースパターンで露光（露光量=20  $\text{mJ cm}^{-2}$ ）。

（5）露光後、レジスト膜を100℃で60秒間バーク（ポストエクスポージャーバーク、PEB）。

（6）レジスト膜を2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像。

#### 【0049】

この結果、上記プロセスのうちの（2）と（3）を行わなかった場合（比較例）ではTトップとフットイングが生じ、パターンが解像しなかったが、全プロセスを行った場合ではレジストパターンが上面から基板までストレートに解像した。

#### 【0050】

本発明は、以上説明したとおりであるが、その特徴を種々の態様とともに付記すれば、次のとおりである。

（付記1）基剤樹脂と、パターンニング露光の波長に感度を有する光酸発生剤を含む化学増幅レジスト材料であって、当該パターンニング露光とは別の処理により酸又はラジカルを発生する活性剤を更に含むことを特徴とする化学増幅レジスト材料。

（付記2）前記活性剤が、熱により分解して酸又はラジカルを発生することを特徴とする、付記1記載の化学増幅レジスト材料。

（付記3）前記活性剤が、当該レジスト材料の塗膜からレジスト膜を形成するバーク温度以下の温度での加熱により分解して酸又はラジカルを発生することを特徴とする、付記1又は2記載の化学増幅レジスト材料。

（付記4）前記活性剤の分解する温度が70～180℃であることを特徴とする、付記1から3までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

（付記5）前記活性剤が、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、金属塩、リン酸エステル及び酸増殖剤からなる群より選ばれる1種以上の熱酸発生剤であることを特徴とする、付記1から

4 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

(付記 6) 前記活性剤が、過酸化物及びアゾ化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の熱ラジカル発生剤であることを特徴とする、付記 1 から 4 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

(付記 7) 前記活性剤が、前記光酸発生剤が感度を有しない波長での露光により酸又はラジカルを発生することを特徴とする、付記 1 記載の化学増幅レジスト材料。

(付記 8) 前記活性剤の分解により生じる酸又はラジカルの分子数が前記光酸発生剤の分解により生じる酸の分子数の  $1/5$  以下であることを特徴とする、付記 1 から 7 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

(付記 9) 塩基種を含む材料から形成した膜又は層のパターニングに用いられる、付記 1 から 8 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト材料。

(付記 10) 前記塩基種を含む材料が、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BPSG}$ 、 $\text{BSG}$  又は  $\text{PSG}$  であることを特徴とする、付記 9 記載の化学増幅レジスト材料。

(付記 11) フォトリソグラフィ手法によりレジストパターンを下地膜又は層に転写してそれをパターニングする方法であって、パターニングしようとする膜又は層を表面に備えた基板上に付記 1 記載の化学増幅レジスト材料からレジスト膜を形成する工程、レジスト膜中の活性剤から酸又はラジカルを発生させる処理を行う工程、レジスト膜を所定パターンで露光する工程、そして露光したレジスト膜をバークし現像してレジストパターンを形成する工程により、上記レジストパターンを形成することを含むパターニング方法。

(付記 12) 前記活性剤として、熱により分解して酸又はラジカルを発生する物質を使用することを特徴とする、付記 11 記載のパターニング方法。

(付記 13) 前記活性剤として、前記レジスト材料の塗膜からレジスト膜を形成するバーク温度以下の温度での加熱により分解して酸又はラジカルを発生する物質を使用することを特徴とする、付記 11 又は 12 記載のパターニング方法。

(付記 14) 前記活性剤の分解する温度が  $70 \sim 180^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする、付記 11 から 13 までのいずれか一つに記載のパターニング方法。

(付記 1 5) 前記活性剤が、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、金属塩、リン酸エステル及び酸増殖剤からなる群より選ばれる 1 種以上の熱酸発生剤であることを特徴とする、付記 1 1 から 1 4 までのいずれか一つに記載のパターニング方法。

(付記 1 6) 前記活性剤が、過酸化物及びアゾ化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の熱ラジカル発生剤であることを特徴とする、付記 1 1 から 1 4 までのいずれか一つに記載のパターニング方法。

(付記 1 7) 前記活性剤の処理を前記レジスト膜の形成の際のベーク処理のための加熱により行うことを特徴とする、付記 1 1 から 1 6 までのいずれか一つに記載のパターニング方法。

(付記 1 8) 前記活性剤として、前記光酸発生剤が感度を有しない波長での露光により酸又はラジカルを発生する物質を使用することを特徴とする、付記 1 1 記載のパターニング方法。

(付記 1 9) 前記レジスト膜の形成工程に続き、前記光酸発生剤が感度を有しない波長で当該レジスト膜の全面を露光する、付記 1 8 記載のパターニング方法。

(付記 2 0) 前記パターニングしようとする下地膜又は層が塩基種を含む材料から形成されていることを特徴とする、付記 1 1 から 1 9 までのいずれか一つに記載のパターニング方法。

(付記 2 1) 前記塩基種を含む材料が、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BPSG}$ 、 $\text{BSG}$ 又は $\text{PSG}$ であることを特徴とする、付記 2 0 記載のパターニング方法。

## 【 0 0 5 1 】

### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、外部からの塩基種に起因する化学増幅レジスト膜のパターン欠陥を抑制して微細なレジストパターンを形成することができ、そしてそのレジストパターンを使って微細加工しようとする下地膜又は層を所定寸法でパターニングすることが可能になる。本発明は、レジストパターン

を転写しようとする下地膜又は層が化学増幅レジスト膜のパターン欠陥の原因となる塩基種を含んでいる場合に、特に有効である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外部からの塩基種に起因する化学増幅レジスト膜のパターン欠陥を抑制できる化学増幅レジスト材料と、それを用いたパターニング方法を提供すること。

【解決手段】 基剤樹脂と、パターニング露光の波長に感度を有する光酸発生剤を含むレジスト材料であって、当該パターニング露光とは別の処理により酸又はラジカルを発生する活性剤を更に含む化学増幅レジスト材料とする。好ましくは、活性剤は熱により分解して酸又はラジカルを発生する物質であり、この物質はレジスト材料の塗膜からレジスト膜を形成するベーク温度以下の温度での加熱により酸又はラジカルを発生するのが好ましい。活性剤は、光酸発生剤が感度を有しない波長での露光により酸又はラジカルを発生する物質であってもよい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005223]

1. 変更年月日	1996年 3月26日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
氏 名	富士通株式会社